

DERWENT-ACC-NO: 1968-30373Q

DERWENT-WEEK: 196800

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Perfluorocyclobutene polymers useful as dielectric

PATENT-ASSIGNEE: ALLIED CHEM CORP[ALLC]

PRIORITY-DATA: 1964US-0352357 (April 16, 1964)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES			
DE 1570199 B		Dec. 1968	N/A
000	N/A		

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1570199B

BASIC-ABSTRACT:

Perfluorocyclobutene is (co)polymerised in presence of hexafluoroacetone at 225-350 deg.C. and 5-40 kilobar.

Polymer gives clear, very hydrophobic films.

For production of films, esp. for use as dielectric between metal plates in condenses, and for moulding and extrusion.

Homopolymers are obtained using <10, pref. 0.1-5 esp. 0.25-2 mol.% CF₃.CO.CF₃, which acts as catalyst. At higher concentrations (is not <10, pref. 10-90, esp. 10-50 mol.%), Cf₃.CO.CF₃ also takes part in polymerisation giving polymer with max. 50 mol.% CF₃.CO.CF₃ content. Pref. polymerisation is carried out for 1/4-18, pref. 3-18 hr. at 275-325 deg.C. and 20-40 kilobar, when yield and melting range rise, allowing stronger polymerisation. Polymer has mol. wt. is not <8000.

BEST AVAILABLE COPY

TITLE-TERMS: POLYMER USEFUL DIELECTRIC

DERWENT-CLASS: A00

CPI-CODES: A02-A; A04-F10; A05-H; A12-E;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 062 064 090 151 293 347 435 532 537 575 583 589
623 627
688 689 691 720 722 724 01- 034 035 036 062 064 080 090 138 151 184
27& 293 435
532 537 575 583 589 623 627 679 689 691 720 722 724

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 f

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 5/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 570 199

Aktenzeichen: P 15 70 199.2 (A 48656)

Anmeldetag: 16. März 1965

Offenlegungstag: 10. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

24

Unionspriorität

25

Datum: 16. April 1964

26

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 352357

64

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Perfluorcyclobutenpolymerisaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Allied Chemical Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Ruch, Dr. I., Patentanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Jones, Edward Stephen, Whippany;
Mears, Whitney Harris, Morris Plains; N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 15. 6. 1968

ORIGINAL INSPECTED

© 6. 69 909 828/1515

8/100

P 15 70 199.2

16. Dezember 1968

Allied Chemical Corporation, New York, N.Y., USA

Verfahren zur Herstellung von Perfluorcylobuten-

polymerisaten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Polymerisation von Perfluorcylobuten.

M.W. Buxton et al , J.Chem.Soc. (1952) Seite 3830, ver-
mochten nicht, Perfluorcylobuten durch Bestrahlen mit
ultraviolettem Licht in einem verschlossenen Rohr bei
30 bis 60°C zu polymerisieren. Bei dem Versuch, Perfluor-
cylobuten bei einer Temperatur von 295°C und einem Druck
von 36 Kilobar zu polymerisieren, erfolgte keine Poly-
merisation. Auch bei 175°C und 36 Kilobar unter Verwendung
von 1% $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ als Katalysator erfolgte keine Polymerisation
von Perfluorcylobuten. Sogar bei 300°C und 19,5 Kilobar

909828/1515

unter Verwendung von 1% $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ wurden nur unbedeutende Mengen an einem grauen Pulver von F 130°C erhalten.

Es wurde nun gefunden, dass Perfluorcylobutenhomopolymerisate und Mischpolymerisate von Perfluorcylobuten und Hexafluoraceton erhalten werden können, wenn man ein Gemisch von Perfluorcylobuten und Hexafluoraceton bei einer Temperatur von 225 bis 350°C und einem Druck von 5 bis 40 Kilobar polymerisiert.

Perfluorcylobuten ist ein farbloses Gas vom Kp 1,1°C. Es kann hergestellt werden, indem man Fluor- und Chloräthylene dimerisiert, wobei 1,2-Dichlorhexafluorcylobutan erhalten wird, das dann zu Perfluorcylobuten dechloriert werden kann, Hexafluoraceton ist ein farbloses Gas vom Kp -27°C, das im Handel erhältlich ist.

Die Menge an Hexafluoraceton in dem Gemisch von Perfluorcylobuten und Hexafluoraceton ist maßgebend dafür, ob Perfluorcylobutenhomopolymerisate oder Mischpolymerisate von Perfluorcylobuten und Hexafluoraceton gebildet werden. Wenn Hexafluoraceton in einer Menge unter 10 Mol-%, beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Mol-% des Gemisches verwendet wird, wirkt das Hexafluoraceton als Katalysator für die Homopolymerisierung von Perfluorcylo-

909828/1515

ORIGINAL INSPECTED

buten. Die bevorzugten Mengen an Hexafluoraceton liegen dann zwischen 0,25 und 2 Mol-% des Gemisches. Wenn jedoch das Hexafluoraceton in einer Menge von wenigstens 10 Mol-%, beispielsweise in einer Menge von 10 bis 90 Mol-% des Gemisches, verwendet wird, wirkt es nicht nur als Katalysator, sondern nimmt selbst an der Polymerisation teil.

Bei der Herstellung von Homopolymerisaten von Perfluorocyclobuten wurde gefunden, dass das Hexafluoraceton, insbesondere wenn es in einer Menge in dem bevorzugten Bereich verwendet wird, in der Form des Hexafluoraceton-trihydrats verwendet werden kann. Dieses Trihydrat ist in einem von dem Schmelzpunkt bei etwa -11°C und einem Siedepunkt von etwa 105°C begrenzten Bereich flüssig.

Es wurde weiter gefunden, dass bei zunehmendem Gehalt des Gemisches an Hexafluoraceton in dem Bereich von 10 bis 50 Mol-% die Menge an Hexafluoraceton, die sich mit dem Perfluorocyclobuten verbindet, bis etwa 50 Mol-% zunimmt, wobei bis zu einer Einheit Hexafluoraceton sich mit vier Einheiten Perfluorocyclobuten verbindet. Bei weiter zunehmender Menge an Hexafluoraceton in dem Gemisch steigt der Gehalt des Polymerisats an Hexafluoraceton nicht weiter.

Bei der Herstellung von Perfluorocyclobutenpolymerisaten

909828/1515

gemäß der Erfindung ist es wesentlich, dass Drücke von wenigstens 5 bis 40 Kilobar oder darüber (nach Korrektur auf Reibung) angewandt werden. Bei Drücken unter 10 Kilobar werden meist viskose Flüssigkeiten statt der bevorzugten festen Produkte erzeugt. Es können Drücke bis über 40 Kilobar angewandt werden, und die obere Grenze für den Druck ergibt sich hauptsächlich aus der Druckfestigkeit der verwendeten Apparatur. Sehr gute Ergebnisse werden bei Drücken zwischen 20 und 40 Kilobar erzielt. Bei einer Erhöhung des Druckes steigt die Ausbeute und auch der Schmelzbereich stieg, was auf eine stärkere Polymerisation schließen lässt.

Wesentlich ist auch, dass die Polymerisation bei Temperaturen von 225 bis 325°C erfolgt. Bei Temperaturen unter 250°C sinkt die Ausbeute an dem Polymerisat, während bei Temperaturen über 350°C viskose Flüssigkeiten erhalten werden. Die besten Ergebnisse werden bei Anwendung von Temperaturen von 275 bis 325°C bei den bevorzugten Drücken erzielt.

Die Polymerisationszeit ist nicht besonders wesentlich und kann zwischen 1/4 Stunde bis zu 18 Stunden oder darüber betragen. Ausgezeichnete Ergebnisse werden erzielt, wenn die Polymerisation über 3 bis 18 Stunden geführt wird.

909828/1515

Das anfangs unter hohem Druck gebildete Polymerisat enthält oft Hexafluoraceton gelöst. Gewünschtenfalls kann das Polymerisat unter vermindertem Druck von beispielsweise etwa 1 mm Hg für eine oder zwei Stunden auf eine Temperatur von wenigstens 100°C, beispielsweise auf etwa 170°C, erhitzt werden. Dabei entwickelt sich gasförmiges Hexafluoraceton, wobei das Polymerisat auf über das Zweifache seines Volumens aufschäumt und eine poröse Masse, die sich leicht zu einem Pulver zerstoßen läßt, erhalten wird.

Für die Durchführung des Verfahrens werden die Reaktionsteilnehmer in gereinigter Form zweckmäßig in einen Reaktor einkondensiert und dann unter dem gewählten Druck auf die erwünschte hohe Temperatur erhitzt. Wenn Hexafluoracetontrihydrat als Katalysator verwendet wird, so liegt dieses bereits in flüssiger Form vor. Zweckmäßig wird ein Reaktor aus Nickel verwendet, da Nickel gegen Perfluorocyclobuten und Hexafluoraceton korrosionsbeständig ist. Nach Beendigung der Umsetzung wird der Reaktor geöffnet und das Polymerisat entnommen.

Die Perfluorocyclobutenpolymerisate der Erfindung sind im allgemeinen feste Materialien vom F 75 bis 350°C. Die Schmelzbereiche wurden durch Erwärmen unter dem Mikroskop bestimmt.

909828/1515

ORIGINAL INSPECTED

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Teile beziehen sich auf das Gewicht. In jedem der Beispiele wurden gereinigtes Perfluorocyclobuten und Hexafluoracetone über Vakuumleitungen in eine Nickelkapsel kondensiert. Das Kondensationsmedium war flüssiger Stickstoff bei Atmosphärendruck. Während die Kapsel noch in flüssigen Stickstoff eintauchte, wurde sie durch Einrollen ihres Halses, Abschneiden und Verlöten mit Silber verschlossen. Dann wurde die gefüllte Kapsel in eine Stahlrohr-Pyrophyllitofenanordnung gestellt und diese wurde dann in eine Kolbenzylindervorrichtung, wie sie von F.R. Boyd und J.L. England, J. Geophys. Res., 65 (1960), Seite 741, beschrieben ist, gesetzt. Die Beschickung wurde unter Druck gesetzt und dann elektrisch erhitzt. Nach Abkühlenlassen des Reaktors wurde der Druck entfernt und die Kapsel wurde entnommen. Die Kapsel wurde geöffnet und das Polymerisat wurde 1 1/2 Stunden bei 1 mm Hg auf 170°C erhitzt, um in dem Polymerisat gelöstes Hexafluoracetone zu entfernen.

Der Einfluß der Verfahrensvariablen ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich:

909828/1515 ORIGINAL INSPECTED

1570199

Beispiel 1 bis 3

Temperatur = 295°C Druck = 36 Kb
 Hexafluoracetone = 48,8 Mol-%

Beispiel	Zeit Stdn.	Einsatz Teile	Produkt Teile	Reduzierte Viskosität cps (1)	Ausbeute Gew.-% (2)	Schmelz- bereich °C
1	18	5,43	2,56	0,103	93	230-260
2	3	5,41	2,52	0,122	92	230-275
3	20 Min.	5,82	1,37*	0,09	50	200-215

(1) 1%ige Lösung in Hexafluorbenzol
 (2) bezogen auf eingesetztes Perfluordicyclobuten
 * 50% Perfluordicyclobuten nicht umgesetzt

909828/1515

1570199

Tabelle II - Variation des Druckes
 Temperatur = 295°C, Zeit = 18 Stunden

Beispiel	Druck Kb	Hexafluor- aceton	Einsatz Teile	Produkt Teile	Reduzierte Viskosität cps (1)	Ausbeute Gew.-% (2)	Schmelz- bereich °C
1	36	48,8	5,43	2,56	0,103	93	230-260
4	19,5	50,0	5,13	1,85	0,056	73	190-255
5	11,4	47,0	5,54	1,66	0,034	58	80-135
6	4,7	53,8	5,24	0,25	-	8	Viskose Flüssigkeit

(1) 1%ige Lösung in Hexafluorbenzol

(2) bezogen auf eingesetztes Perfluorocyclobuten

909828/1515

Tabelle III - Variation der Temperatur

Druck = 19,5 Kb Zeit = 18 Stunden

Beispiel	Temperatur °C	Hexafluor- aceton	Einsatz Teile	Produkt Teile	Reduzierte Viskosität cps (1)	Ausbeute Gew.-% (2)	Schmelz- bereich
7	250	47,6	5,55	1,30	0,119	43	220-250
4	295	50,0	5,13	1,85	0,056	73	190-255
8	350	48,7	5,47	0,6	-	21	Gas plus viskose Flüssigkeit

(1) 1%ige Lösung in Hexafluorbenzol

(2) bezogen auf eingesetztes Perfluorocyclobuten

909828/1515

Tabelle IV - Variation des Hexafluoraceton-gehaltes

Temperatur = 295°C, Druck = 19,5 Kb, Zeit = 18 Stunden

Beispiel	Hexafluor- aceton Mol %	Einsatz Teile	Produkt Teile	Reduzierte Viskosität cps (1)	Ausbeute Gew.-% (2)	Schmelz- bereich °C
4	50,0	5,13	1,85	0,056	73	190-255
9	23,6	5,72	4,01	0,082	92	215-250
10	10,0	5,79	4,18	0,114	80,5	205-250
11*	1,0	5,64	5,09	0,470	90	325-345
12	0,0	5,43	0,0		0	-
13	82,5	5,58	0,92	0,136	100	220-250

(1) 1%ige Lösung in Hexafluorbenzol

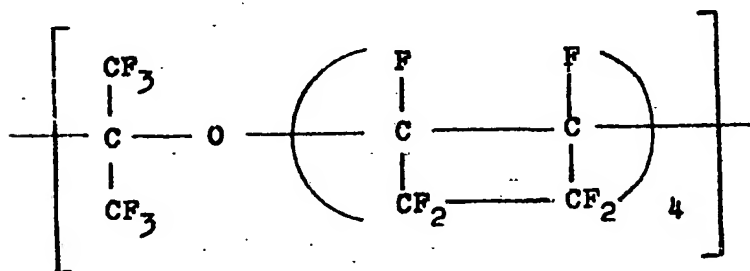
(2) bezogen auf eingesetztes Perfluorocyclobuten

36 Kb Druck

909028/1515

BAD ORIGINAL

Die Anwesenheit von Hexafluoraceton in dem Mischpolymerisat von Beispiel 1 ergab sich aus einer Prüfung auf kernmagnetische Resonanz, die die Anwesenheit von CF_3 -Gruppen zeigt. Das Verfahren wurde wie folgt durchgeführt: Eine Lösung des Mischpolymerisats in Hexafluorbenzol wurde bei Zimmertemperatur unter Verwendung eines Varian HR-60 Spektrometers durch kernmagnetische Resonanz auf F^{19} geprüft. Die chemischen Verschiebungen (Teile je Million) hinsichtlich CFCl_3 und Übertragungen waren wie folgt: +68,5 (CF_3), +80,5 (CF_3COCF_3), +123 (CF_2), +166 (C_6F_6) und +180 (CF). Nach Erhitzen auf 170°C bis zur Gewichtskonstanz verschwand die +80,5 Bande, während die CF_3 , CF_2 und CF Banden unverändert blieben. Die relativen Gebiete der Banden, aus fünf Messungen gemittelt, ergaben sich für CF_3 , CF_2 und CF zu 1,0 bzw. 2,6 und 1,3. Das entspricht einem Verhältnis von zwei CF_3 -Gruppen zu acht CF_2 -Gruppen zu acht CF -Gruppen. Die Messungen der kernmagnetischen Resonanz lassen daher auf ein Verhältnis von vier Perfluorocyclobuten-Einheiten je Einheit Hexafluoraceton schließen, was der folgenden Struktur entsprechen würde:



909828/1515

Beim Erhitzen der Mischpolymerisate auf 650°C erschien in den Crackprodukten eine starke chromatographische Bande des monomeren Perfluorocyclobutens. Bei dieser Temperatur zersetzte sich das Hexafluoraceton zu CO und CO_2 plus vereinigte Bruchstücke der CF_3 -Gruppen.

Entsprechende Messungen der kernmagnetischen Resonanz ergaben, dass die Polymerisate anderer Beispiele Perfluorocyclobuteneinheiten und Hexafluoracetoneinheiten in den folgenden Verhältnissen enthielten:

Beispiel 2 6:1

Beispiel 4 15:1

Beispiel 9 100:1

Beispiel 10 100:1

Das Polymerisat von Beispiel 11 enthielt kein Hexafluoraceton.

Die bevorzugten Perfluorocyclobutenpolymerisate der Erfindung sind diejenigen, bei denen die Messungen der reduzierten Viskosität Werte von wenigstens 0,09 cps ergaben. Diese Werte entsprechen Molekulargewichten von wenigstens 8000.

Die Perfluorocyclobutenpolymerisate der Erfindung sind löslich in Hexafluorbenzol und können zur Herstellung von

909828/1515

Filmen und Folien verwendet und auch durch Preßverformen und Extrudern verformt werden. Außerdem können die Polymerisate als dielektrische Materialien verwendet werden.

Mit einem Polymerisat mit einem Gehalt von 100 Einheiten Perfluorocyclobuten je Einheit Hexafluoraceton (Produkt von Beispiel 10) und mit einem Polymerisat mit einem Gehalt von 4 Einheiten Perfluorocyclobuten je Einheit Hexafluoraceton (Produkt von Beispiel 2) wurden Lösungen des Polymerisats von 10 Gew.-% in Hexafluorbenzol hergestellt und als Filme auf Glas und auf einen Spiegel aufgebracht. Beide Proben ergaben klare, sehr hydrophobe Filme. Filme dieser Art eignen sich sehr gut für eine Verwendung zwischen Metallplatten in Kondensatoren.

909828/1515

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Homopolymer von Perfluorocyclobuten oder ein Copolymer von Perfluorocyclobuten und Hexafluoracetone ist.
2. Homopolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Molekulargewicht von wenigstens 8000 hat.
3. Verfahren zur Herstellung von Perfluorocyclobutenhomopolymeren oder Mischpolymeren von Perfluorocyclobuten und Hexafluoracetone, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Perfluorocyclobuten und Hexafluoracetone bei einer Temperatur von 225 bis 350°C, insbesondere 275 bis 325°C, und einem Druck von 5 bis 40 Kilobar, insbesondere 20 bis 40 Kilobar, polymerisiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch mit einem Gehalt von 0,1 bis 5 und insbesondere 0,25 bis 2 Mol-% Hexafluoracetone polymerisiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch mit einem Gehalt von 10 bis 90 und insbesondere 10 bis 50 Mol-% Hexafluoracetone polymerisiert wird.
6. Verwendung eines Homopolymer oder Copolymer nach Anspruch 1 oder 2 in Filmen.

...

909828 / 1515

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.